

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-118647

(43)Date of publication of application : 06.05.1997

(51)Int.Cl.

C07C 69/14  
B01J 31/02  
C07C 67/04  
// C07B 61/00

(21)Application number : 08-203974

(71)Applicant : BP CHEM INTERNATL LTD

(22)Date of filing : 01.08.1996

(72)Inventor : ATKINS MARTIN PHILIP  
SHARMA BHUSHAN

(30)Priority

Priority number : 95 9515813

Priority date : 02.08.1995

Priority country : GB

96 9603770

22.02.1996

GB

96 9613227

25.06.1996

GB

(54) SYNTHESIS OF ESTER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently obtain a lower aliphatic ester by stabilizing a catalyst used on the reaction.

SOLUTION: A lower olefin is reacted with a saturated lower aliphatic monocarboxylic acid in the presence of a heterogeneous polyacid catalyst in a gas phase to produce a lower fatty acid ester. Therein, water in an amount of preferably 1-7mol.% based on the total amount of the olefin, the aliphatic monocarboxylic acid and water is added to the reaction mixture of stabilize the catalyst, thereby improving the efficiency of the reaction. The heterogeneous polyacid catalyst is preferably an extract or pellet form silicic carrier derived from fumed silica obtained by the flame hydrolysis of SiCl<sub>4</sub>. The presence of the water on the reaction reduces the formation of undesired by-products.

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-118647

(43) 公開日 平成9年(1997)5月6日

| (51) Int.Cl. <sup>s</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号 | F I           | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|--------|---------------|--------|
| C 0 7 C 69/14             |       |        | C 0 7 C 69/14 |        |
| B 0 1 J 31/02             |       |        | B 0 1 J 31/02 | Z      |
| C 0 7 C 67/04             |       |        | C 0 7 C 67/04 |        |
| // C 0 7 B 61/00          | 3 0 0 |        | C 0 7 B 61/00 | 3 0 0  |

審査請求 未請求 請求項の数31 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願平8-203974

(22) 出願日 平成8年(1996)8月1日

(31) 優先権主張番号 9 5 1 5 8 1 3 . 5

(32) 優先日 1995年8月2日

(33) 優先権主張国 イギリス (G B)

(31) 優先権主張番号 9 6 0 3 7 7 0 . 0

(32) 優先日 1996年2月22日

(33) 優先権主張国 イギリス (G B)

(31) 優先権主張番号 9 6 1 3 2 2 7 . 9

(32) 優先日 1996年6月25日

(33) 優先権主張国 イギリス (G B)

(71) 出願人 591001798

ビービー ケミカルズ リミテッド

BP CHEMICALS LIMITE  
D

イギリス国、イーシー2エム 7ビーエ

イ、ロンドン、フィンズバリー サーカス  
1番、ブリタニック ハウス

(72) 発明者 マーティン フィリップ アトキンズ

イギリス国、ティーダブリュー15 2キュー  
ーユー、ミドルセックス、アシュフォード、  
チョーサー ロード 29番

(74) 代理人 弁理士 浜田 治雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エステル合成

## (57) 【要約】

【課題】 低級脂肪族エステル製造方法の効率を、反応混合物に水を一緒に供給することで著しく改善する。

【解決手段】 低級オレフィンを気相中、ヘテロポリ酸触媒の存在下で飽和低級脂肪族モノカルボン酸と反応させる低級脂肪族エステル製造方法において、オレフィン、脂肪族モノカルボン酸および水の全体に対して1～10モル%の範囲の分量の水を反応中反応混合物に添加することを特徴とする低級脂肪族エステル製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 低級オレフィンを気相中、ヘテロポリ酸触媒の存在下で飽和低級脂肪族モノカルボン酸と反応させる低級脂肪族エステル製造方法において、オレフィン、脂肪族モノカルボン酸および水の全体に対して1～10モル%の範囲の分量の水を反応中反応混合物に添加することを特徴とする低級脂肪族エステルの製造方法。

【請求項2】 水の添加量が、オレフィン、脂肪族モノカルボン酸および水の全体に対して1～7モル%の範囲であることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 水の添加量が、オレフィン、脂肪族モノカルボン酸および水の全体に対して1～5モル%の範囲であることを特徴とする請求項1または2記載の製造方法。

【請求項4】 ヘテロポリ酸触媒を押出物またはペレットの形態である珪質担体に担持させることを特徴とする請求項1、2または3記載の製造方法。

【請求項5】 珪質担体を非晶質、非孔質合成シリカから誘導することを特徴とする請求項4記載の製造方法。

【請求項6】 珪質担体をSiCl<sub>4</sub>のフレイム加水分解により造られたヒュームドシリカから誘導することを特徴とする請求項4または5記載の製造方法。

【請求項7】 珪質担体が、AEROSIL（登録商標）200のペレット化により作られたSupport 350（共にDegussa社製）であることを特徴とする請求項4～6のいずれか一つの項に記載の製造方法。

【請求項8】 シリカ担体が、ペレットまたはビーズの形態であるかあるいは2～10mmの範囲の平均粒径、0.3～1.2ml/gの範囲の細孔容積、少なくとも2kg重の圧潰強度および少なくとも380g/lの嵩密度を有する小球の形状を有することを特徴とする請求項4～7のいずれか一つの項に記載の製造方法。

【請求項9】 珪質担体が、少なくとも99重量%の純度を有することを特徴とする請求項4～8のいずれか一\*

12-タングスト燐酸  
12-モリブド燐酸  
12-タングスト珪酸  
12-モリブド珪酸  
タングスト燐酸カリウム  
モリブド燐酸ナトリウム  
モリブド二燐酸アンモニウム  
タングストニッケル酸ナトリウム  
モリブドジコバルト酸アンモニウム  
タングスト珪酸水素セシウム  
モリブドジバナド燐酸カリウム

の少なくとも1種からなることを特徴とする請求項1～14のいずれか一つの項に記載の製造方法。

【請求項16】 エステル化反応に使用するため担体に担持/含浸するヘテロポリ酸の分量がヘテロポリ酸および

\*つの項に記載の製造方法。

【請求項10】 珪質担体が、約0.39g/mlの平均嵩密度、約1.15ml/gの平均細孔容積および約0.1～3.5mmの範囲の平均粒度を有するペレット化した珪質担体であることを特徴とする請求項4記載の製造方法。

【請求項11】 ペレット化したシリカ担体をそのまままたは0.5～2mmの範囲の平均粒度に粉碎した後用いてヘテロポリ酸触媒を担持することを特徴とする請求項10記載の製造方法。

【請求項12】 エステル化触媒を製造するのに用いるヘテロポリ酸を、アニオンが複合体の高分子量の存在であり、元素の周期律表のI～VII族からの中心原子またはイオンを対称的に囲む2～18個の酸素が結合した多価金属周辺原子を有する遊離酸およびその配位型塩から選択することを特徴とする請求項1～11のいずれか一つの項に記載の製造方法。

【請求項13】 周辺原子が、モリブデン、タングステン、バナジウム、ニオブおよびタantalの1つまたは2つ以上で、中心原子またはイオンが、珪素；燐；第二銅イオン；二価のベリリウム、亜鉛、コバルトまたはニッケルイオン；三価のホウ素、アルミニウム、ガリウム、鉄、セリウム、ヒ素、アンチモン、燐、ビスマス、クロムまたはロジウムイオン；四価の珪素、ゲルマニウム、錫、チタン、ジルコニウム、バナジウム、硫黄、テルル、マンガン、ニッケル、白金、トリウム、ハフニウム、セリウムイオンおよび他の希土類イオン；五価の燐、ヒ素、バナジウム、アンチモンイオン；六価のテルルイオン；および七価のヨウ素イオンから選択されることを特徴とする請求項12記載の製造方法。

【請求項14】 ヘテロポリ酸が例えば700～8500の範囲の分子量を有し、二量体錯体を含むことを特徴とする請求項1～13のいずれか一つの項に記載の製造方法。

【請求項15】 ヘテロポリ酸が、次の化合物：

— H<sub>3</sub> [PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>].xH<sub>2</sub>O  
— H<sub>3</sub> [PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>].xH<sub>2</sub>O  
— H<sub>4</sub> [SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>].xH<sub>2</sub>O  
— H<sub>4</sub> [SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>].xH<sub>2</sub>O  
— K<sub>6</sub> [P<sub>2</sub>W<sub>18</sub>O<sub>62</sub>].xH<sub>2</sub>O  
— Na<sub>3</sub> [PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>].xH<sub>2</sub>O  
— (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub> [P<sub>2</sub>Mo<sub>18</sub>O<sub>62</sub>].xH<sub>2</sub>O  
— Na<sub>4</sub> [NiW<sub>6</sub>O<sub>24</sub>H<sub>6</sub>].xH<sub>2</sub>O  
— (NH<sub>4</sub>) [Co<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub>O<sub>36</sub>].xH<sub>2</sub>O  
— Cs<sub>3</sub>H [SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>].xH<sub>2</sub>O  
— K<sub>5</sub> [PMoV<sub>2</sub>O<sub>40</sub>].xH<sub>2</sub>O

担体の全重量に対して10～60重量%の範囲であることを特徴とする請求項4～15のいずれか一つの項に記載の製造方法。

【請求項17】 使用するオレフィン反応体は、エチレ

ン、プロピレンまたはこれらの混合物であることを特徴とする請求項1～16のいずれか一つの項に記載の製造方法。

【請求項18】 飽和低級脂肪酸モノカルボン酸反応体が、C1～C4のカルボン酸であることを特徴とする請求項1～17のいずれか一つの項に記載の製造方法。

【請求項19】 脂肪族モノカルボン酸反応体が、酢酸であることを特徴とする請求項1～18のいずれか一つの項に記載の製造方法。

【請求項20】 反応混合物が、脂肪族モノカルボン酸反応体に関して過剰モルのオレフィン反応体を有することを特徴とする請求項1～19のいずれか一つの項に記載の製造方法。

【請求項21】 反応混合物中のオレフィン対低級カルボン酸のモル比が、1：1～15：1の範囲であることを特徴とする請求項1～20のいずれか一つの項に記載の製造方法。

【請求項22】 反応混合物中のオレフィン対低級カルボン酸のモル比が、10：1～14：1の範囲であることを特徴とする請求項18記載の製造方法。

【請求項23】 反応を、反応体の酸、その場で形成される任意のアルコール、生成物のエステルおよび水からなる反応器内容物の露点より適当に高い気相で実施することを特徴とする請求項1～22のいずれか一つの項に記載の製造方法。

【請求項24】 担持したヘテロポリ酸触媒を、充填塔の形態とすることができる固定床として用いることを特徴とする請求項1～23のいずれか一つの項に記載の製造方法。

【請求項25】 ヘテロポリ酸触媒を、これに磷酸または他の鉱酸を添加することによりさらに変性することを特徴とする請求項1～24のいずれか一つの項に記載の製造方法。

【請求項26】 反応体のオレフィンおよび酸の蒸気を、100～5000／時の範囲のGHSVで触媒を上を通すことを特徴とする請求項1～25のいずれか一つの項に記載の製造方法。

【請求項27】 エステル化反応を、150～200℃の範囲の温度で少なくとも400kPaである反応圧力を用いて実施することを特徴とする請求項1～26のいずれか一つの項に記載の製造方法。

【請求項28】 反応混合物にジエテルを混合し、一緒に供給するジエテルの分量をオレフィン、脂肪族カルボン酸、水およびジエテルからなる全反応混合物に対して適当に1～6モル%の範囲とすることを特徴とする請求項1～27のいずれか一つの項に記載の製造方法。

【請求項29】 ジエテルが、反応体オレフィンから反応中その場で形成される副生成物のジエテルに相当し、これを回収して反応混合物に再循環することを特徴とする請求項28記載の製造方法。

【請求項30】 ジエテルがジエチルエーテルであることを特徴とする請求項28または29記載の製造方法。

【請求項31】 ジエテルが非対称エーテルであることを特徴とする請求項28または29記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、酸性触媒の存在下においてオレフィンを低級カルボン酸と反応させることによるエステルの合成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 オレフィン類を低級脂肪族カルボン酸と反応させて相当するエステルを形成することはよく知られている。1つのこのような方法として、エチレン系不飽和化合物をカルボン酸およびモリブデンまたはタングステンの遊離ヘテロポリ酸からなる液体媒質と接触させることが英国特許出願公開第1259390号明細書に記載されている。この方法は、ヘテロポリ酸触媒を担持しない方法と同じである。エステルを製造するさらなる方法として、低級脂肪酸を低級オレフィンでエステル化して低級脂肪酸のエステルを形成することは特開平5-294894号公報に記載されている。この文献において、エステル化反応は、気相において担体に担持されている金属、例えばLi、Cu、MgまたはKの少なくとも1種のヘテロポリ酸塩からなる触媒の存在下において実施される。使用するヘテロポリ酸は燐タングステン酸であり、記載されている担体はシリカである。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 方法の効率は、反応混合物に水を一緒に供給することで著しく改善することができるを見出した。

【0004】

【課題を解決するための手段】 従って本発明は、低級脂肪族エステル類の製造方法であり、前記製造方法は気相においてヘテロポリ酸触媒の存在下において低級オレフィンを飽和脂肪族モノカルボン酸と反応させることからなり、オレフィン、脂肪族モノカルボン酸および水の全量に対して1～10モル%の範囲にある水量を反応中反応混合物に添加することを特徴とする。

【0005】 本発明の特徴は、反応混合液の構成成分として水を添加することである。驚くべきことに、反応混合物中に全供給量に対して1～10モル%、好ましくは1～7モル%、例えば1～5モル%の量の水が存在することで触媒の安定性が向上し、それによって方法の効率が向上することを見出した。さらに、水の存在は所望しない副生成物、例えばオリゴマー類およびジエチルエーテルとエタノールを除く他の知られていないものへの方法の選択性を減少させる。

【0006】 同時に供給するものとして、例えばジエチルエーテルのようなジエーテルの量を反応混合物に調

合することは所望しない副生成物の形成をも減少させることをさらに見出した。同時に供給するジエーテルの量は、オレフィン、脂肪族カルボン酸、水およびジエーテルエーテルからなる全反応混合物に対して1～6モル%の範囲、好ましくは1～3モル%の範囲が適当である。同時に供給するジエーテルは、反応体であるオレフィンから生成される反応からのジエーテル副生成物と一致させることができる。例えばエチレンおよびプロピレンの混合物である、オレフィン類の混合物を使用する場合は、ジエーテルは順に非対称ジエーテルとすることができる。従って同時に供給するジエーテルは、反応混合物へ再循環する反応の副生成物とすることができる。

【0007】ここでおよび明細書を通じて用いている「ヘテロポリ酸」という用語は、遊離酸を含むものである。従って本発明のエステル化触媒を調製するために用いるヘテロポリ酸は、特に、アニオンが複合体の高分子量として存在する遊離酸およびその配位型塩を含む。典型的には、アニオンは2～18個の酸素が結合した周辺原子と呼ばれる多価金属原子である。これらの周辺原子は、対称的に1個または2個以上の中心原子を囲む。周辺原子は、通常1個または2個以上のモリブデン、タングステン、バナジウム、ニオブ、タンタルおよび他の金属である。中心原子は、通常珪素または燐であるが、元素の周期表のI～VII族の多種の原子の任意の1つ\*

12-タングスト燐酸  
12-モリブド燐酸  
12-タングスト珪酸  
12-モリブド珪酸  
タングスト燐酸カリウム  
モリブド燐酸ナトリウム  
モリブド二燐酸アンモニウム  
タングストニッケル酸ナトリウム  
モリブドジコバルト酸アンモニウム  
タングスト珪酸水素セシウム  
モリブドジバナド燐酸カリウム

が含まれる。

【0009】ヘテロポリ酸触媒は、遊離酸としてまたは酸の塩として使用されるときも、好適には珪質担体に担持されるのが適当である。珪質担体は、抽出物またはペレットの形態であるのが好適である。

【0010】使用する珪質担体は、非晶質、非孔質合成シリカ、特にSiCl<sub>4</sub>のフレイム(flame)加水分解によって生成するようなヒュームドシリカに由来するのが最適である。このような珪質担体の特別な例には、AEROSIL(登録商標)200のペレット化によって作成されるSupport 350(共にDegussa社製)が含まれる。このペレット化工程は、米国特許第5086031号明細書記載の方法によって実施することが適当(実施例参照)、引用文献によってここに

\*からなることができる。これらは、例えば第二銅イオン；二価のベリリウム、亜鉛、コバルトまたはニッケルイオン；三価のホウ素、アルミニウム、ガリウム、鉄、セリウム、ヒ素、アンチモン、燐、ビスマス、クロムまたはロジウムイオン；四価の珪素、ゲルマニウム、錫、チタン、ジルコニウム、バナジウム、硫黄、テルル、マンガンニッケル、白金、トリウム、ハフニウム、セリウムイオンおよび他の希土類イオン；五価の燐、ヒ素、バナジウム、アンチモンイオン；六価のテルルイオン；および七価のヨウ素イオンが含まれる。このようなヘテロポリ酸はまた「ポリオキソアニオン」、「ポリオキソ金属塩」または「酸化金属クラスター」として知られている。よく知られているアニオン類の幾つかの構造には、この分野の研究者本人にちなんで名前が付けられ、例えばケギン、ウエルスードソンおよびアンダーソンエバンズペアロフ構造として知られている。

【0008】ヘテロポリ酸は、通常高分子量、例えば700～8500の範囲の分子量を有し、二量体錯体も含む。ヘテロポリ酸は、特に、ヘテロポリ酸が遊離酸および幾つかの塩である場合に、水または他の酸素化溶媒のような極性溶媒に対して比較的高い溶解度を有しており、それらの溶解度は適当な対イオンを選択することにより制御することができる。本発明において触媒として用いることができるヘテロポリ酸には、

— H<sub>3</sub> [PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>].xH<sub>2</sub>O  
— H<sub>3</sub> [PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>].xH<sub>2</sub>O  
— H<sub>4</sub> [SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>].xH<sub>2</sub>O  
— H<sub>4</sub> [SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>].xH<sub>2</sub>O  
— K<sub>6</sub> [P<sub>2</sub>W<sub>18</sub>O<sub>62</sub>].xH<sub>2</sub>O  
— Na<sub>3</sub> [PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>].xH<sub>2</sub>O  
— (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub> [P<sub>2</sub>Mo<sub>18</sub>O<sub>62</sub>].xH<sub>2</sub>O  
— Na<sub>4</sub> [NiW<sub>6</sub>O<sub>24</sub>H<sub>6</sub>].xH<sub>2</sub>O  
— (NH<sub>4</sub>) [Co<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub>O<sub>36</sub>].xH<sub>2</sub>O  
— Cs<sub>3</sub> H[SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>].xH<sub>2</sub>O  
— K<sub>5</sub> [PMoV<sub>2</sub>O<sub>40</sub>].xH<sub>2</sub>O

組み込む。このようなペレット化または抽出の方法は、任意の蒸気処理工程を必要とせず、担体の空隙率は非孔質シリカのペレット化または抽出工程中に形成される空隙に由来する。シリカ担体は、ペレットまたはビーズの形態であるのが適しており、あるいは形状においては平均粒径が2～10mm、好適には4～6mmの球状である。珪質担体は0.3～1.2ml/gの範囲の細孔容積を有するのが適しており、0.6～1.0ml/gであるのが好適である。担体は、少なくとも2kgの圧潰強度を有するのが適しており、少なくとも5kgであるのが適し、少なくとも6kgであるのが好適であり、少なくとも7kgであるのがさらに好適である。引用される圧潰強度は、平行板間の粒子が圧潰するのに必要な最小の力を測定するCHATTEILLON試験機において各々の

50個のビーズ／球の組について測定する圧潰強度の平均に基づく。担体の嵩密度は、少なくとも380g/lであるのが適し、少なくとも440g/lであるのが好適である。

【0011】担体は、10～500オングストロームの平均細孔半径（使用する前）を有するものが適当であり、30～100オングストロームの平均細孔半径のものが好適である。

【0012】珪質担体は、最適な性能を達成するために、システムの触媒活性に悪影響を与える可能性のある外来の金属または因子を含有しないことが適当である。珪質担体は、少なくとも99重量%の純度を有するものが適当であり、すなわち不純物が1重量%未満であり、0.60重量%未満が好適であり、0.30重量%未満がさらに好適である。

【0013】他のペレット化したシリカ担体は、グレース（Grace）57および1371等級のシリカである。特に、グレースシリカNo. 1371は、約0.39g/mlの平均嵩密度、約1.15ml/gの平均細孔容量および約0.1～3.5mmの範囲の平均粒度を有する。これらのペレットは、そのまままたはヘテロポリ酸触媒として用いる前に、0.5～2mmの範囲にある平均粒度まで粉碎し、ふるいがけをした後使用することができる。

【0014】含浸した担体は、好適にはタングスト珪酸であるヘテロポリ酸を例えば蒸留水中に溶解させ、次いで担体をそのようにして形成した水溶液中に添加することにより調製するのが適当である。担体は定期的に手動で攪拌しながら数時間の間、酸溶液中に含浸しておくのが適当であり、その後ブフナー漏斗を使用して濾過し、過剰の酸を全て除去するのが適当である。

【0015】このようにして形成した湿潤触媒は、高温度のオープン内に数時間置いて乾燥することが適当であり、その後デシケータ内で周囲温度まで冷却する。触媒の乾燥重量、使用する担体の重量そして担体における酸の重量は、前者から後者を差し引くことで得られ、これからg/リットルとして負荷する触媒を決定した。

【0016】あるいはまた、担体は、初期の湿潤技術を使用して触媒を含浸させ、これと同時にロータリエバポレータにおいて乾燥させることができる。

【0017】次いで、この担持した触媒（重量で測定）は、エステル化方法において使用することができる。エステル化反応に用いる担体において析出／含浸したヘテロポリ酸の量はヘテロポリ酸および担体の全重量に対して10～60重量%の範囲にあるのが適当であり、30～50重量%の範囲にあるのが好適である。

【0018】エステル化反応において、使用するオレフィン反応体はエチレン、プロピレンまたはそれらの混合物であるのが適当である。オレフィンの混合物を使用すると、結果として生じる生成物は必然的にエステル類の

混合物となる。使用するオレフィン反応体の供源は、精油所生成物または常に混合している若干のアルカン類を含有する化学等級オレフィンとすることができる。

【0019】飽和した低級脂肪族モノカルボン酸反応体は、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>のカルボン酸であるのが適当であり、酢酸であるのが好適である。

【0020】反応体混合物は、脂肪族モノカルボン酸反応体に対して1モルの過剰量のオレフィン反応体を含むものが適当である。その結果反応体混合物におけるオレフィン対低級カルボン酸のモル比は、1:1～15:1の範囲にあるのが適当であり、10:1～14:1であるのが好適である。

【0021】反応は、反応体酸、現場で形成される任意のアルコール、エステル生成物および上記のように規定した水からなる反応器内容物の露点より高いことが適当である気相において実施する。水の量は、オレフィン、カルボン酸および水の全量に対して、1～10モル%の範囲であり、1～7モル%であるのが適当であり、1～5モル%であるのが好適である。露点は、空気中における所定サンプルの蒸気の凝縮が始まる温度のことである。任意の気体サンプルの露点は、その組成に依存する。担持されたヘテロポリ酸触媒は、充填塔の形態とすることができる固定床として用いるのが適当である。反応体オレフィン類および酸類の蒸気は、1時間当たり100～5000の範囲、好ましくは1時間当たり300～2000の範囲のGHSVで触媒上を通すのが好適である。

【0022】エステル化反応は、150～200℃の範囲の温度において、オレフィン対酸反応体の相対的モル比および使用する水量に依存して少なくとも400kPa、好適には500～3000kPaの圧力を用いて実施するのが適当である。

【0023】反応混合物に添加する水は、水蒸気の形態で存在させることが適当であり、本方法においてエステル類とアルコール類の混合物を生成させることができる。反応の生成物は、例えば分画蒸留によって回収することができる。エステル類を生成する場合には、単一でもエステル類の混合物でも、比較的高収量および高純度にて相当するアルコール類またはアルコール類の混合物に加水分解することができる。この後者の技術を使用することによって、オレフィン類からアルコール類を生成する方法の効率率は、オレフィン類の水和によりアルコール類を生成する従来の方法より顕著に改善される。

【0024】

【実施例】本発明をさらに以下の実施例および比較例を参照して説明する。

【0025】全ての実施例において、用いた反応条件および達成された結果は以下の表に示した。これらの表において、以下の略語を使用した：

【0026】

|                               |                  |
|-------------------------------|------------------|
| H O S                         | 稼動時間             |
| B e d (T/M/B)                 | 床 (上部/中部/下部)     |
| H A C                         | 酢酸               |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | エチレン             |
| H <sub>2</sub> O              | 水                |
| E t A c                       | 酢酸エチル            |
| E t O H                       | エタノール            |
| D E E                         | ジエチルエーテル         |
| G H S V                       | 気体空間速度           |
| g/L 触媒 /時間                    | 毎時間触媒リットル当たりのグラム |
| S T R                         | 標準温度および圧力        |
| S T Y                         | 空時収率             |

### 【0027】実施例1

#### A. 触媒の調製:

触媒1: シリカ粒子 (グレース1371等級、530 m<sup>2</sup> / g、嵩密度0.39g/ml、細孔体積1.15ml/g、約1~3mm、70g、WRグレース社製) を、ケイタングステン酸 [H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·26H<sub>2</sub>O] (65.53g、日本新金属社製) を250mlの蒸留水に溶解した溶液中に、24時間に亘って、時々攪拌しながら浸して、シリカ担体にケイリン酸触媒を含浸させた。この時間の経過後、過剰の触媒溶液をデカントし、濾過して除いた。得られた触媒含浸担体を、次いで窒素気流下、120℃で一晩乾燥させた。このように形成された担持触媒を、デシケーター中に放置して冷却し、最後に再計量した。得られた担持触媒は、92g/リットルのヘテロポリ酸触媒が負荷された。

【0028】触媒2: シリカ粒子 (グレース57等級、表面積510m<sup>2</sup> / g、嵩密度0.649g/ml、細孔体積1.0267ml/g、約5~8mm、57.7g、WRグレース社製) を、12-タングスト珪酸 [H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·26H<sub>2</sub>O] (ジョンソン マスィー社製、69.4g) を、200mlの蒸留水に溶解した溶液に、24時間に亘って、時々攪拌しながら浸して、前記触媒を前記担体に含浸させた。その後、過剰のケイタングステン酸触媒溶液をデカントおよび濾過により除去した。得られた触媒含浸担体を、次いで窒素気流下、120℃で一晩乾燥させた。このように形成された乾燥担持触媒は、デシケーター中で冷却したところ、190g/リットルのヘテロポリ酸触媒が負荷された。

【0029】触媒3: 触媒2の上記の方法を繰り返し、192g/リットルのヘテロポリ酸触媒が負荷されたことを見出した。

【0030】B. 触媒形成: 上記で製造した全ての触媒を粉碎してふるいにかけて、エステル化反応器に導入するのに望ましいペレットサイズを得た。

【0031】C. 触媒試験: 使用した反応器は、ハステロイC-276により組み立てられた、300℃および15000KPa (150barg) の圧力まで水酢酸耐性のある三領域セバーンサイエンス反応器 (長さ650mm、

外径22mm、内径16mm) であった。これは反応器全長 (外径5mm) に伸びるサーモウェルおよび各末端に外径1.77cmのスエーじロック VCRジョイントを有した。エチレンおよび窒素シリンダーからのガスを、1000KPa (10barg) で引き取り、次いでハスケル プースターを介して、5000~12000KPa (50~120barg) に圧縮した後、調整し、質量流れ調節器に供給した。液体供給システムは、10KPa~80KPa (0.1~0.8barg) の窒素ガスシール下に維持した2dm<sup>3</sup> の容器を有した。

【0032】冷却ジャケットを設けて、気流中の生成物を受取器に収集する前に凝縮して液体に返した。液体生成物の大半を室温で収集した。

【0033】予備加熱領域を触媒床の上流に位置させた。予備加熱領域を、グラスウールのプラグにより触媒床から分離した。グラスウールの他のプラグを、触媒床の下流で使用してデッドボリウムを減じ、かつ、反応器の中心部分の触媒床の保持を助けた。

【0034】反応器を窒素で1000KPa (10barg) まで加圧することにより、反応を開始し、所望の流速 (オレフィン供給のために後に使用したものと同様) を確立し、次いで、1時間に亘り、所望の処理条件 (170℃~180℃) まで反応器温度を上げた。酢酸/水混合物の混合物用の液体ポンプを初めに所望の流速でスイッチをいれ、かつ、普通は2~3時間後に、オレフィンを収集ポットでの液体の漏出で反応器に入れた。次いで流れは調整して所望の供給原料のモル比およびGHSVとした。反応器流出液を定期的な間隔で回収した。液体生成物を排出し、計量し、次いでGCで分析した。ガス流れを液体回収点の下流でサンプリングし、GCによる分析も行った。試験期間中に全気体を湿潤-ガスメーターを用いて測定した。

【0035】上記の方法/触媒を用いて、エチレンと酢酸のエステル化を行った。

【0036】エステル化反応の実施に使用した触媒1~3のそれぞれの相対量、床サイズおよび床長さは、以下のものであった:

【0037】

【表1】

| パラメーター                | 触媒1          | 触媒2   | 触媒3   |
|-----------------------|--------------|-------|-------|
| 体積 (cm <sup>3</sup> ) | 25           | 25    | 25    |
| 重量 (g)                | 11.3 (11.4*) | 12    | 12    |
| ペレット<br>サイズ(mm)       | 1-2 (0.5-1*) | 0.5-1 | 0.5-1 |
| 床長さ                   | 8.75 (14*)   | 14    | 14    |

\*表3の試験に用いた触媒1のパラメーター

【0038】

10 【表2】

表2

試験条件：(1モル%の水をフィードに添加) 触媒1を使用：

| パラメーター   | 試験番号1         | 試験番号2         | 試験番号3*        |
|--|---------------|---------------|---------------|
| HOS  | 17-20         | 42-45         | 70-73 (21-24) |
| 適用温度 (°C)  | 170           | 170           | 170           |
| Bed (T/M/B)  | 173/-/170     | 172.5/-/169.5 | 170/-/168     |
| 圧力 (Kpa)   | 1000          | 1000          | 1000          |
| 全フィード GHSV/h (@ STP)                                     | 980           | 980           | 974           |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> GHSV/h                     | 905           | 905           | 905           |
| HAC GHSV/h   | 66            | 66            | 69            |
| H <sub>2</sub> O GHSV/h                                  | 9             | 9             | 9             |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g/Lcat/h)                 | 1131          | 1131          | 1131          |
| HAC (g/Lcat/h)   | 177           | 177           | 185           |
| H <sub>2</sub> O (g/Lcat/h)                              | 8             | 8             | 0             |
| 供給接触時間<br>[1/GHSV](secs)                                 | 4             | 4             | 4             |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /HAC/H <sub>2</sub> O モル%比 | 92.3/6.7/1.0  | 92.3/6.7/1.0  | 92.9/7.2/0    |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /HAC/H <sub>2</sub> O 重量%比 | 85.9/13.5/0.6 | 85.9/13.5/0.6 | 85.9/14.1/0   |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /HAC モル%比                  | 13.7          | 13.7          | 13.1          |

\*この比較試験(本発明によらない)においては添加水を用いなかった。

生成物分析(表2の続き)：

| 生成物/分析              | 試験番号1 | 試験番号2 | 試験番号3* |
|---------------------|-------|-------|--------|
| HAC 変換              | 66    | 64    | 27     |
| 生成物選択性(重量%)         |       |       |        |
| EtAc                | 97.3  | 97.8  | 91.6   |
| EtOH                | 0.4   | 0.3   | 0.1    |
| DEE                 | 1.8   | 1.3   | 0.0    |
| アセトアルデヒド            | 0.0   | 0.0   | 0.0    |
| オリゴマー               | 0.3   | 0.6   | 1.4    |
| 他                   | 0.1   | 0.04  | 6.8    |
| EtAc 収率             | 95    | 59    | 25     |
| EtAc STY (g/Lcat/h) | 180   | 160   | 44     |
| 炭素残部(モル%)           | 104   | 105   | 100    |
| 酸素残部(モル%)           | 95    | 102   | 81     |
| 質量残部                | 103   | 105   | 99     |
| 回収水(%)              | 69    | 73    | -      |

\*比較例(本発明によらない)であるので水を使用しなかった。

【0039】

【表3】



表3

試験条件：（1モル%の水をフィードに添加）触媒1を使用：

| パラメーター   | 試験番号4           | 試験番号5         | 試験番号6             | 試験番号7           |
|--|-----------------|---------------|-------------------|-----------------|
| HOS  | 19-22           | 44-77         | 68.75-71.75       | 91-94           |
| 適用温度 (°C)  | 180             | 180           | 180               | 180             |
| Bed (T/M/B)  | 181.5/186/182.5 | 181.5/185/183 | 181.3/184.5/181.2 | 181.4/184/181.1 |
| 圧力 (Kpa)   | 1000            | 1000          | 1000              | 1000            |
| 全フィードGHSV/h (@ STP)                                      | 980             | 980           | 980               | 980             |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> GHSV/h                     | 905             | 905           | 905               | 905             |
| HAC GHSV/h   | 66              | 66            | 66                | 66              |
| H <sub>2</sub> O GHSV/h                                  | 9               | 9             | 9                 | 9               |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g/Lcat/h)                 | 1131            | 1131          | 1131              | 1131            |
| HAC (g/Lcat/h)   | 177             | 177           | 177               | 177             |
| H <sub>2</sub> O (g/Lcat/h)                              | 8               | 8             | 8                 | 8               |
| 供給接触時間 [1/GHSV](secs)                                    | 4               | 4             | 4                 | 4               |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /HAC/H <sub>2</sub> O モル%比 | 92.3/6.7/1.0    | 92.3/6.7/1.0  | 92.3/6.7/1.0      | 92.3/6.7/1.0    |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /HAC/H <sub>2</sub> O 重量%比 | 86/13.4/0.6     | 86/13.4/0.6   | 86/13.4/0.6       | 86/13.4/0.6     |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /HAC モル比                   | 13.7            | 13.7          | 13.7              | 13.7            |

生成物分析（表3の続き）：

| 生成物/分析              | 試験番号4 | 試験番号5 | 試験番号6 | 試験番号7 |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|
| エチレン変換 (%)          | 5.3   | 3.9   | 4.1   | 6.0   |
| HAC 変換              | 71    | 64    | 60    | 54    |
| 生成物選択性 (重量%)        |       |       |       |       |
| EtAc                | 95.9  | 97.2  | 97.8  | 98.1  |
| EtOH                | 0.7   | 0.6   | 0.5   | 0.6   |
| DEE                 | 2.3   | 1.8   | 1.3   | 1.0   |
| アセトアルデヒド            | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   |
| オリゴマー               | 0.8   | 0.3   | 0.3   | 0.2   |
| 他                   | 0.3   | 0.1   | 0.0   | 0.0   |
| EtAc 収率             | 68    | 63    | 59    | 53    |
| EtAc STY (g/Lcat/h) | 194   | 183   | 164   | 148   |
| 炭素残部 (モル%)          | 100   | 199   | 100   | 97    |
| 酸素残部 (モル%)          | 94    | 89    | 93    | 88    |
| 質量残部                | 100   | 99    | 99    | 96    |
| 回収水 (%)             | 53    | 56    | 62    | 65    |

【0040】

【表4】

表4

試験条件：(1モル%の水をフィードに添加) 触媒2を使用：

| パラメーター  | 試験番号8           | 試験番号9             | 試験番号10            |
|---|-----------------|-------------------|-------------------|
| HOS   | 14.75-17.5      | 38.5-41.5         | 62.5-65.5         |
| 適用温度 (°C)   | 180             | 180               | 180               |
| Bed (T/M/B)   | 179.5/189/182.8 | 179.6/187.5/182.9 | 179.4/186.5/182.8 |
| 圧力 (Kpa)  | 1000            | 1000              | 1000              |
| 全フィードGHSV/h (@ STP)                                     | 981             | 981               | 981               |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> GHSV/h                    | 905             | 905               | 905               |
| HAC GHSV/h  | 66              | 66                | 66                |
| H <sub>2</sub> O GHSV/h                                 | 10              | 10                | 10                |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g/Lcat/h)                | 1131            | 1131              | 1131              |
| HAC (g/Lcat/h)  | 177             | 177               | 177               |
| H <sub>2</sub> O (g/Lcat/h)                             | 8               | 8                 | 8                 |
| 供給接触時間 [1/GHSV](secs)                                   | 4               | 4                 | 4                 |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /HAC/H <sub>2</sub> Oモル%比 | 92.3/6.7/1.0    | 92.3/6.7/1.0      | 92.3/6.7/1.0      |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /HAC/H <sub>2</sub> O重量%比 | 85.9/13.5/0.6   | 85.9/13.5/0.6     | 85.9/13.5/0.6     |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /HACモル%比                  | 13.7            | 13.7              | 13.7              |

生成物分析 (表4の続き)：

| 生成物/分析              | 試験番号8 | 試験番号9 | 試験番号10 |
|---------------------|-------|-------|--------|
| エチレン変換              | 7.3   | 3.9   | 3.3    |
| HAC 変換              | 81    | 77    | 75     |
| 生成物選択性 (重量%)        |       |       |        |
| EtAc                | 92.7  | 95.2  | 96.0   |
| EtOH                | 0.8   | 0.7   | 0.7    |
| DEE                 | 3.8   | 2.8   | 2.2    |
| アセトアルデヒド            | 0.0   | 0.0   | 0.0    |
| オリゴマー               | 1.6   | 0.9   | 0.8    |
| 他                   | 1.1   | 0.5   | 0.3    |
| EtAc 収率             | 75    | 73    | 72     |
| EtAc STY (g/Lcat/h) | 213   | 211   | 201    |
| 炭素残部 (モル%)          | 100   | 102   | 103    |
| 酸素残部 (モル%)          | 99    | 96    | 98     |
| 質量残部                | 100   | 102   | 103    |
| 回収水 (%)             | 45    | 43    | 51     |

【0041】

30 【表5】

表5

試験条件：（5モル%の水をフィードに添加）触媒2を使用：

| パラメーター   | 試験番号11            | 試験番号12            | 試験番号13            |
|--|-------------------|-------------------|-------------------|
| HOS  | 90.5-95.5         | 114.5-137.5       | 158.5-161.5       |
| 適用温度 (°C)  | 180               | 180               | 180               |
| Bed (T/M/B)  | 179.3/188.5/182.4 | 179.6/188.5/183.4 | 179.5/188.5/183.4 |
| 圧力 (Kpa)   | 1000              | 1000              | 1000              |
| 全フィードGHSV/h (@ STP)                                      | 975               | 975               | 975               |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> GHSV/h                     | 866               | 866               | 866               |
| HAC GHSV/h   | 61                | 61                | 61                |
| H <sub>2</sub> O GHSV/h                                  | 48                | 48                | 48                |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g/Lcat/h)                 | 1083              | 1083              | 1083              |
| HAC (g/Lcat/h)   | 164               | 164               | 164               |
| H <sub>2</sub> O (g/Lcat/h)                              | 38                | 38                | 38                |
| 供給接触時間 11/GHSV(sec)                                      | 4                 | 4                 | 4                 |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /HAC/H <sub>2</sub> O モル%比 | 88.8/6.3/4.9      | 88.8/6.3/4.9      | 88.8/6.3/4.9      |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /HAC/H <sub>2</sub> O 重量%比 | 84.2/12.8/3       | 84.2/12.8/3       | 84.2/12.8/3       |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /HAC モル%比                  | 14.2              | 14.2              | 14.2              |

生成物分析（表5の続き）：

| 生成物/分析              | 試験番号11 | 試験番号12 | 試験番号13 |
|---------------------|--------|--------|--------|
| エチレン変換              | 4.4    | 4.0    | 4.3    |
| HAC 変換              | 68     | 72     | 72     |
| 生成物選択性（重量%）         |        |        |        |
| EtAc                | 85.2   | 82.9   | 82.0   |
| EtOH                | 3.7    | 3.7    | 3.9    |
| DEE                 | 10.5   | 13.0   | 13.6   |
| アセトアルデヒド            | 0.0    | 0.0    | 0.0    |
| オリゴマー               | 0.6    | 0.4    | 0.5    |
| 他                   | 0.01   | 0.02   | 0.07   |
| EtAc 収率             | 58     | 60     | 59     |
| EtAc STY (g/Lcat/h) | 203    | 215    | 210    |
| 炭素残部（モル%）           | 102    | 103    | 103    |
| 酸素残部（モル%）           | 87     | 87     | 89     |
| 質量残部                | 101    | 102    | 102    |
| 回収水（%）              | 43     | 39     | 42     |

【0042】

30 【表6】

表 6

試験条件：(5モル%の水をフィードに添加) 触媒 3 を使用：

| パラメーター   | 試験番号 1 4        | 試験番号 1 5          | 試験番号 1 6        |
|--|-----------------|-------------------|-----------------|
| HOS  | 16-19           | 40-43             | 112.5-115.5     |
| 適用温度 (°C)  | 180             | 180               | 180             |
| Bed (T/M/B)  | 179.1/191/183.2 | 179.1/190.5/183.5 | 179.2/190/183.8 |
| 圧力 (Kpa)   | 1000            | 1000              | 1000            |
| 全フィードGHSV/h (@ STP)                                      | 980             | 980               | 980             |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> GHSV/h                     | 866             | 866               | 866             |
| HAC GHSV/h   | 64              | 64                | 64              |
| H <sub>2</sub> O GHSV/h                                  | 50              | 50                | 50              |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g/Lcat/h)                 | 1083            | 1083              | 1083            |
| HAC (g/Lcat/h)   | 170             | 170               | 170             |
| H <sub>2</sub> O (g/Lcat/h)                              | 40              | 40                | 40              |
| 供給接触時間 [1/GHSV](secs)                                    | 4               | 4                 | 4               |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /HAC/H <sub>2</sub> O モル%比 | 88.4/6.5/5.1    | 88.4/6.5/5.1      | 92.3/6.7/1.0    |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /HAC/H <sub>2</sub> O 重量%比 | 83.7/13.2/3.1   | 83.7/13.2/3.1     | 86/13.4/0.6     |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /HAC モル%比                  | 13.6            | 13.6              | 13.6            |

生成物分析 (表 6 の続き)：

| 生成物/分析              | 試験番号 1 4 | 試験番号 1 5 | 試験番号 1 6 |
|---------------------|----------|----------|----------|
| エチレン変換              | 6.6      | 7.6      | 6.3      |
| HAC 変換              | 86       | 85       | 83       |
| 生成物選択性 (重量%)        |          |          |          |
| EtAc                | 73.4     | 74.0     | 73.2     |
| EtOH                | 3.7      | 3.7      | 3.5      |
| DEE                 | 22.0     | 21.5     | 22.9     |
| アセトアルデヒド            | 0.0      | 0.0      | 0.0      |
| オリゴマー               | 0.6      | 0.7      | 0.5      |
| 他                   | 0.2      | 0.1      | 0.0      |
| EtAc 収率             | 63       | 63       | 60       |
| EtAc STY (g/Lcat/h) | 219      | 221      | 224      |
| 炭素残部 (モル%)          | 106      | 104      | 105      |
| 酸素残部 (モル%)          | 103      | 101      | 95       |
| 質量残部                | 105      | 104      | 104      |
| 回収水 (%)             | 40       | 40       | 36       |

【0043】

30 【表 7】

表 7

試験条件：(5モル%の水をフィードに添加) 触媒 3 を使用：

| パラメーター   | 試験番号 17         | 試験番号 18         | 試験番号 19         |
|--|-----------------|-----------------|-----------------|
| HOS  | 160.5-163.5     | 208.5-211.5     | 285.5-288.5     |
| 適用温度 (°C)  | 180             | 180             | 180             |
| Bed (T/M/B)  | 179.2/190/184.1 | 179.3/190/184.3 | 179.3/190/184.2 |
| 圧力 (Kpa)   | 1000            | 1000            | 1000            |
| 全フィードGHSV/h (@ STP)                                      | 980             | 980             | 980             |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> GHSV/h                     | 866             | 866             | 866             |
| HAC GHSV/h   | 64              | 64              | 64              |
| H <sub>2</sub> O GHSV/h                                  | 50              | 50              | 50              |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g/Lcat/h)                 | 1083            | 1083            | 1083            |
| HAC (g/Lcat/h)   | 170             | 170             | 170             |
| H <sub>2</sub> O (g/Lcat/h)                              | 40              | 40              | 40              |
| 供給接触時間 [1/GHSV](secs)                                    | 4               | 4               | 4               |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /HAC/H <sub>2</sub> O モル%比 | 88.4/6.5/5.1    | 88.4/6.5/5.1    | 88.4/6.5/5.1    |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /HAC/H <sub>2</sub> O 重量%比 | 83.7/13.2/3.1   | 83.7/13.2/3.1   | 83.7/13.2/3.1   |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /HAC モル%比                  | 13.6            | 13.6            | 13.6            |

生成物分析 (表 7 の続き)：

| 生成物/分析              | 試験番号 17 | 試験番号 18 | 試験番号 19 |
|---------------------|---------|---------|---------|
| エチレン変換              | 8.8     | 8.7     | 8.4     |
| HAC 変換              | 85      | 86      | 88      |
| 生成物選択性 (重量%)        |         |         |         |
| EtAc                | 73.2    | 73.0    | 73.7    |
| EtOH                | 3.6     | 3.9     | 3.7     |
| DEE                 | 22.6    | 22.6    | 22.1    |
| アセトアルデヒド            | 0.0     | 0.0     | 0.0     |
| オリゴマー               | 0.5     | 0.5     | 0.5     |
| 他                   | 0.1     | 0.1     | 0.1     |
| EtAc 収率             | 62      | 63      | 65      |
| EtAc STY (g/Lcat/h) | 217     | 217     | 225     |
| 炭素残部 (モル%)          | 104     | 104     | 104     |
| 酸素残部 (モル%)          | 103     | 103     | 103     |
| 質量残部                | 103     | 104     | 104     |
| 回収水 (%)             | 40      | 41      | 38      |

【0044】

30 【表 8】

表 8

試験条件：（5モル％の水をフィードに添加）触媒3を使用：

| パラメーター   | 試験番号20          | 試験番号21*           | 試験番号22*           |
|--|-----------------|-------------------|-------------------|
| HOS  | 375.5-378.5     | 448.5-451.5       | 472.5-475.5       |
| 適用温度 (°C)  | 180             | 180               | 180               |
| Bed (T/M/B)  | 179.3/190/184.4 | 179.3/186.5/183.4 | 179.3/186.5/183.4 |
| 圧力 (Kpa)   | 1000            | 1000              | 1000              |
| 全フィードGHSV/h (@ STP)  | 980             | 1001              | 1001              |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> GHSV/h                         | 866             | 866               | 866               |
| HAC GHSV/h   | 64              | 64                | 64                |
| H <sub>2</sub> O GHSV/h                                      | 50              | 50                | 50                |
| DEE GHSV/h   | 0               | 21                | 21                |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g/Lcat/h)                     | 1083            | 1083              | 1083              |
| HAC (g/Lcat/h)   | 170             | 170               | 170               |
| H <sub>2</sub> O (g/Lcat/h)                                  | 40              | 40                | 40                |
| DEE (g/Lcat/h)   | 0               | 71                | 71                |
| 供給接触時間 [1/GHSV](secs)  | 3.7             | 3.6               | 3.6               |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /HAC/H <sub>2</sub> O/DEE モル%比 | 88.4/6.5/5.1§   | 86.5/6.4/5/2.1    | 86.5/6.4/5/2.1    |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /HAC/H <sub>2</sub> O/DEE 重量%比 | 83.7/13.2/3.1§  | 79.4/12.5/2.9/5.2 | 79.4/12.5/2.9/5.2 |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /HAC モル比                       | 13.6            | 13.6              | 13.6              |

\*さらに2モル％のDEEを同時に供給した。

§この試験にはジエチルエーテルは用いなかった。

生成物分析（表8の続き）：

| 生成物/分析              | 試験番号20 | 試験番号21 | 試験番号22 |
|---------------------|--------|--------|--------|
| エチレン変換              | 8.7    | 2.7    | 2.4    |
| HAC 変換              | 85     | 81     | 80     |
| 生成物選択性（重量％）         |        |        |        |
| EtAc                | 74.1   | 71.9   | 70.8   |
| EtOH                | 3.6    | 5.0    | 5.4    |
| DEE                 | 21.6   | 22.9   | 23.3   |
| アセトアルデヒド            | 0.0    | 0.0    | 0.0    |
| オリゴマー               | 0.5    | 0.2    | 0.5    |
| 他                   | 0.1    | 0.0    | 0.0    |
| EtAc 収率             | 63     | 59     | 57     |
| EtAc STY (g/Lcat/h) | 226    | 226    | 222    |
| 炭素残部（モル％）           | 103    | 105    | 105    |
| 酸素残部（モル％）           | 98     | 101    | 98     |
| 質量残部                | 102    | 105    | 104    |
| 回収水（％）              | 38     | 60     | 63     |

【0045】

【表9】

表 9

試験条件：（5モル％の水＋2モル％DEEをフィードに添加）触媒3を使用：

| パラメーター  | 試験番号23            | 試験番号24            |
|---|-------------------|-------------------|
| HOS   | 479.5-500.5       | 544.5-547.5       |
| 適用温度 (°C)   | 180               | 180               |
| Bed (T/M/B)   | 179.3/186.5/183.4 | 179.4/187/183.4   |
| 圧力 (Kpa)  | 1000              | 1000              |
| 全フィード GHSV/h (@ STP)  | 1001              | 1001              |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> GHSV/h                          | 866               | 866               |
| HAC GHSV/h  | 64                | 64                |
| H <sub>2</sub> O GHSV/h                                       | 50                | 50                |
| DEE GHSV/h  | 21                | 21                |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g/Lcat/h)                      | 1083              | 1083              |
| HAC (g/Lcat/h)  | 170               | 170               |
| H <sub>2</sub> O (g/Lcat/h)                                   | 40                | 40                |
| DEE (g/Lcat/h)  | 71                | 71                |
| 供給接触時間 [1/GHSV](secs)   | 3.6               | 3.6               |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /HAC/ H <sub>2</sub> O/DEE モル％比 | 86.5/6.4/5/2.1    | 86.5/6.4/5/2.1    |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /HAC/ H <sub>2</sub> O/DEE 重量％比 | 79.4/12.5/2.9/5.2 | 79.4/12.5/2.9/5.2 |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /HAC モル比                        | 13.6              | 13.6              |

生成物分析（表9の続き）：

| 生成物／分析              | 試験番号23 | 試験番号24 |
|---------------------|--------|--------|
| エチレン変換              | 1.4    | 1.3    |
| HAC 変換              | 84     | 82     |
| 生成物選択性（重量％）         |        |        |
| EtAc                | 70.6   | 71.1   |
| EtOH                | 5.1    | 5.2    |
| DEE                 | 23.9   | 23.5   |
| アセトアルデヒド            | 0.0    | 0.0    |
| オリゴマー               | 0.3    | 0.3    |
| 他                   | 0.0    | 0.0    |
| EtAc 収率             | 59     | 58     |
| EtAc STY (g/Lcat/h) | 226    | 224    |
| 炭素残部（モル％）           | 107    | 106    |
| 酸素残部（モル％）           | 103    | 99     |
| 質量残部                | 106    | 105    |
| 回収水（％）              | 61     | 63     |

【0046】

【表10】

表 10

| 液体生成物データ                              |        |      |             |
|---------------------------------------|--------|------|-------------|
| GCMS                                  |        |      |             |
| 180°C, 1000 Kpa (10 barg), エチレン/酢酸=14 |        |      |             |
| 有機物 (重量%)                             | 試験番号   |      |             |
|                                       | 7      | 17   | 23          |
| 水 (フィード中のモル%)                         | 1      | 5    | 5 (+2% DEE) |
| 酢酸 (未反応フィード)                          | 52.3   | 21.2 | 16.3        |
| 酢酸エチル                                 | 46.5   | 67.3 | 69          |
| ジエチルエーテル                              | 0.05   | 3    | 3.3         |
| エタノール                                 | 0.65   | 7.8  | 11          |
| アセトアルデヒド                              | 0.002  | 0.04 | 0.009       |
| C6オリゴマー                               | 0.0015 | 0    | 0           |
| C8オリゴマー                               | 0.0055 | 0    | 0           |
| 種々雑多な酸素付加                             | 0.0065 | 0    | 0           |
| 芳香族炭化水素                               | 0.045  | 0    | 0           |
| 不明                                    | 0.11   | 0.01 | 0           |
| 残部: 他 (炭化水素およびオキシ化合物)                 |        |      |             |

## 【0047】実施例2:

## 触媒調製:

触媒4. 12-タングスト磷酸 [ $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 24H_2O$ ] (175 g) を、蒸留水 (250 ml) に溶解した。硝酸リチウム [ $LiNO_3 \cdot 2H_2O$ ] (0.652 g) を蒸留水 (~5 ml) に溶解した。この硝酸リチウム溶液を、タングスト磷酸溶液に滴下して加え、溶液「A」を形成した。

【0048】溶液「A」を、ペレット化したシリカ担体 (グレース1371等級、1~3mm、99.5 g、WRグレース社製) に加え、かつ24時間に互り時々攪拌しながら浸して、シリカにタングスト磷酸触媒を含浸させた。この期間の経過後、過剰の「A」溶液をデカントし濾過して除いた。得られた触媒含浸担体を、その後、窒素ガス流中で初めは150°Cで3時間乾燥し、次いで200°Cに上げて5時間この温度を保持した。このように形成した担持触媒をデシケーター中で冷却しておき、最後に再計量した。得られた担持触媒の最終重量は164.4 g、正味の触媒負荷は64.9 gであり、かつ255 g/lの負荷に相当する式  $Li_{0.1}H_{2.9}PW_{12}O_{40} \cdot$

20 \*  $24H_2O/SiO_2$  を有した。

【0049】触媒5. ペレット化したシリカ担体 (グレース1371等級、1~3mm、70 g、WRグレース社製) を、12-タングスト珪酸 [ $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot 26H_2O$ ] (65.53 g) の蒸留水溶液 (250 ml) 中に、24時間に互って時々攪拌しながら浸漬して、シリカにタングスト磷酸触媒を含浸させた。

【0050】その後、過剰のタングスト珪酸溶液をデカントし濾過して除いた。得られた触媒含浸担体を、次いで、窒素気流下、120°Cで一晩乾燥させた。このようにして形成した乾燥担持触媒をデシケーター中で冷却し、最終重量は86.2 g、正味の触媒負荷は16.2 gであり、かつ92 g/lの負荷に相当する式  $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot 26H_2O/SiO_2$  を有した。

【0051】上記の触媒を用いて、エチレンと酢酸のエステル化を行った。エステル化反応の実施に使用したこれ等の触媒の相対量、床サイズおよび床長さは以下のようであった:

## 【0052】

## 【表11】

| パラメーター                | 触媒4  | 触媒5   |
|-----------------------|------|---|
| 体積 (cm <sup>3</sup> ) | 25   | 25  |
| 重量 (g)                | 15.5 | 11.2-11.4                                     |
| ペレット (mm) サイズ         | 1-2  | 1-2 (Table 11) & 0.5-1 (Tables 12, 13 and 14) |
| 床長さ                   | 8.5  | 8.75  |

## 【0053】

## 【表12】



表 1 2  
(触媒 4-15.5g)

試験条件：

| パラメーター   | 試験番号 2 5      | 試験番号 2 6      | 試験番号 2 7      |
|--|---------------|---------------|---------------|
| HOS  | 1-3           | 19-21         | 25-27         |
| 適用温度 (°C)  | 170           | 170           | 170           |
| Bed (T/M/B)  | 173.5/-170.5  | 172/-169      | 172/-169      |
| 圧力 (Kpa)   | 1000          | 1000          | 1000          |
| 全フィード GHSV/h (@ STP)                                     | 979           | 979           | 979           |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> GHSV/h                     | 905           | 905           | 905           |
| HAC GHSV/h   | 65            | 65            | 65            |
| H <sub>2</sub> O GHSV/h                                  | 9             | 9             | 9             |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g/Lcat/h)                 | 1131          | 1131          | 1131          |
| HAC (g/Lcat/h)   | 173           | 173           | 173           |
| H <sub>2</sub> O (g/Lcat/h)                              | 8             | 8             | 8             |
| 供給接触時間 [1/GHSV](secs)                                    | 4             | 4             | 4             |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /HAC/H <sub>2</sub> O モル%比 | 92.4/6.6/1.0  | 92.4/6.6/1.0  | 92.4/6.6/1.0  |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /HAC/H <sub>2</sub> O 重量%比 | 86.2/13.2/0.6 | 86.2/13.2/0.6 | 86.2/13.2/0.6 |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /HAC モル比                   | 14.0          | 14.0          | 14.0          |

生成物分析 (表 1 2 の続き)：

| 生成物/分析              | 試験番号 2 5 | 試験番号 2 6 | 試験番号 2 7 |
|---------------------|----------|----------|----------|
| HAC 変換              | 51       | 47       | 45       |
| 生成物選択性 (重量%)        |          |          |          |
| EtAc                | 89.7     | 98.0     | 97.7     |
| EtOH                | 0.5      | 0.5      | 0.4      |
| DEE                 | 0.9      | 0.7      | 1.0      |
| アセトアルデヒド            | 0.0      | 0.0      | 0.0      |
| オリゴマー               | 7.0      | 0.4      | 0.7      |
| 他                   | 1.90     | 0.49     | 0.26     |
| EtAc 収率             | 45       | 46       | 44       |
| EtAc STY (g/Lcat/h) | 128      | 122      | 118      |
| 炭素残部 (モル%)          | 102      | 102      | 105      |
| 酸素残部 (モル%)          | 86       | 89       | 100      |
| 質量残部                | 101      | 101      | 104      |
| 回収水 (%)             | 90       | 70       | 81       |

【0054】

【表 1 3】

表 13  
(触媒 5-11.3g)

試験条件：

| パラメーター   | 試験番号 28       | 試験番号 29       | 試験番号 30       |
|--|---------------|---------------|---------------|
| HOS  | 1-2           | 17-20         | 21-24         |
| 適用温度 (°C)  | 170           | 170           | 170           |
| Bed (T/M/B)  | 176/-/174     | 173/-/170     | 173/-/170     |
| 圧力 (Kpa)   | 1000          | 1000          | 1000          |
| 全フィード GHSV/h (@ STP)                                     | 980           | 980           | 980           |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> GHSV/h                     | 905           | 905           | 905           |
| HAC GHSV/h   | 66            | 66            | 66            |
| H <sub>2</sub> O GHSV/h                                  | 9             | 9             | 9             |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g/Lcat/h)                 | 1131          | 1131          | 1131          |
| HAC (g/Lcat/h)   | 177           | 177           | 177           |
| H <sub>2</sub> O (g/Lcat/h)                              | 8             | 8             | 8             |
| 供給接触時間 [1/GHSV](secs)                                    | 4             | 4             | 4             |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /HAC/H <sub>2</sub> O モル%比 | 92.3/6.7/1.0  | 92.3/6.7/1.0  | 92.4/6.6/1.0  |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /HAC/H <sub>2</sub> O 重量%比 | 85.9/13.5/0.6 | 85.9/13.5/0.6 | 86.2/13.2/0.6 |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /HAC モル比                   | 13.7          | 13.7          | 13.7          |

生成物分析 (表 13 の続き)：

| 生成物/分析              | 試験番号 28 | 試験番号 29 | 試験番号 30 |
|---------------------|---------|---------|---------|
| HAC 変換              | 62      | 66      | 64      |
| 生成物選択性 (重量%)        |         |         |         |
| EtAc                | 86.0    | 97.3    | 97.6    |
| EtOH                | 2.4     | 0.4     | 0.4     |
| DEE                 | 3.3     | 1.8     | 1.4     |
| アセトアルデヒド            | 0.0     | 0.0     | 0.0     |
| オリゴマー               | 2.4     | 0.3     | 0.6     |
| 他                   | 5.9     | 0.1     | 0.1     |
| EtAc 収率             | 53      | 65      | 62      |
| EtAc STY (g/Lcat/h) | 151     | 180     | 171     |
| 炭素残部 (モル%)          | 101     | 104     | 105     |
| 酸素残部 (モル%)          | 98      | 95      | 99      |
| 質量残部                | 101     | 103     | 105     |
| 回収水 (%)             | 70      | 69      | 67      |

【0055】

【表 14】

表 1 4

(触媒 5-11.2 g)

試験条件：

| パラメーター   | 試験番号 3 1     | 試験番号 3 2      | 試験番号 3 3     |
|--|--------------|---------------|--------------|
| HOS  | 19.25-22.5   | 23-26         | 43.25-46.25  |
| 適用温度 (°C)  | 170          | 170           | 180          |
| Bed (T/M/B)  | 172.5/176/-  | 172.5/175.5/- | 182/187/-    |
| 圧力 (Kpa)   | 1000         | 1000          | 1000         |
| 全フィード GHSV/h (@ STP)                                     | 980          | 980           | 980          |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> GHSV/h                     | 905          | 905           | 905          |
| HAC GHSV/h   | 66           | 66            | 66           |
| H <sub>2</sub> O GHSV/h                                  | 9            | 9             | 9            |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g/Lcat/h)                 | 1131         | 1131          | 1131         |
| HAC (g/Lcat/h)   | 177          | 177           | 177          |
| H <sub>2</sub> O (g/Lcat/h)                              | 8            | 8             | 8            |
| 供給接触時間 [1/GHSV](secs)                                    | 4            | 4             | 4            |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /HAC/H <sub>2</sub> O モル%比 | 92.3/6.7/1.0 | 92.3/6.7/1.0  | 92.3/6.7/1.0 |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /HAC/H <sub>2</sub> O 重量%比 | 86/13.4/0.6  | 86/13.4/0.6   | 86/13.4/0.6  |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /HAC モル比                   | 13.7         | 13.7          | 13.7         |

生成物分析 (表 1 4 の続き)：

| 生成物/分析              | 試験番号 3 1 | 試験番号 3 2 | 試験番号 3 3 |
|---------------------|----------|----------|----------|
| HAC 変換              | 72       | 72       | 82       |
| 生成物選択性 (重量%)        |          |          |          |
| EtAc                | 96.0     | 94.4     | 94.9     |
| EtOH                | 0.5      | 0.5      | 0.7      |
| DEE                 | 2.9      | 2.7      | 3.3      |
| アセトアルデヒド            | 0.0      | 0.0      | 0.0      |
| オリゴマー               | 0.4      | 1.6      | 0.7      |
| 他                   | 0.2      | 0.7      | 0.3      |
| EtAc 収率             | 69       | 68       | 78       |
| EtAc STY (g/Lcat/h) | 203      | 194      | 210      |
| 炭素残部 (モル%)          | 101      | 103      | 108      |
| 酸素残部 (モル%)          | 91       | 97       | 104      |
| 質量残部                | 100      | 103      | 108      |
| 回収率 (%)             | 47       | 48       | 48       |

【0056】

【表 1 5】

表 15  
(触媒 5-11.2g)

試験条件：

| パラメーター   | 試験番号 34       | 試験番号 35      | 試験番号 36       |
|--|---------------|--------------|---------------|
| HOS  | 47-50         | 67.25-70.25  | 71-74         |
| 適用温度 (°C)  | 180           | 190          | 190           |
| Bed (T/M/B)  | 181.5/186.5/- | 191.5/196/-  | 191.5/195.5/- |
| 圧力 (Kpa)   | 1000          | 1000         | 1000          |
| 全フィード GHSV/h (@ STP)                                     | 980           | 980          | 980           |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> GHSV/h                     | 905           | 905          | 905           |
| HAC GHSV/h   | 66            | 66           | 66            |
| H <sub>2</sub> O GHSV/h                                  | 9             | 9            | 9             |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g/Lcat/h)                 | 1131          | 1131         | 1131          |
| HAC (g/Lcat/h)   | 177           | 177          | 177           |
| H <sub>2</sub> O (g/Lcat/h)                              | 8             | 8            | 8             |
| 供給接触時間 [1/GHSV](secs)                                    | 4             | 4            | 4             |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /HAC/H <sub>2</sub> O モル%比 | 92.3/6.7/1.0  | 92.3/6.7/1.0 | 92.3/6.7/1.0  |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /HAC/H <sub>2</sub> O 重量%比 | 86/13.4/0.6   | 86/13.4/0.6  | 86/13.4/0.6   |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /HAC モル比                   | 13.7          | 13.7         | 13.7          |

生成物分析 (表 15 の続き)：

| 生成物/分析              | 試験番号 34 | 試験番号 35 | 試験番号 36 |
|---------------------|---------|---------|---------|
| HAC・変換              | 79      | 74      | 72      |
| 生成物選択性 (重量%)        |         |         |         |
| EtAc                | 95.2    | 94.7    | 94.9    |
| EtOH                | 0.7     | 0.7     | 0.7     |
| DEE                 | 3.2     | 2.8     | 2.2     |
| アセトアルデヒド            | 0.0     | 0.0     | 0.0     |
| オリゴマー               | 0.6     | 1.4     | 1.3     |
| 他                   | 0.2     | 0.3     | 0.8     |
| EtAc 収率             | 75      | 70      | 68      |
| EtAc STY (g/Lcat/h) | 206     | 202     | 191     |
| 炭素残部 (モル%)          | 105     | 102     | 104     |
| 酸素残部 (モル%)          | 102     | 94      | 99      |
| 質量残部                | 105     | 102     | 104     |
| 回収水 (%)             | 47      | 52      | 54      |

【0057】

【表 16】

表 1 6  
(触媒 5-11.4g)

試験条件：

| パラメーター  | 試験番号 3 7        | 試験番号 3 8      | 試験番号 3 9          |
|---|-----------------|---------------|-------------------|
| HOS   | 19-22           | 44-47         | 68.75-71.75       |
| 適用温度 (°C)   | 180             | 180           | 180               |
| Bed (T/M/B)   | 181.5/186/182.5 | 181.5/185/182 | 181.3/184.5/181.2 |
| 圧力 (Kpa)  | 1000            | 1000          | 1000              |
| 全フィード GHSV/h (@ STP)                                      | 980             | 980           | 980               |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> GHSV/h                      | 905             | 905           | 905               |
| HAC GHSV/h  | 66              | 66            | 66                |
| H <sub>2</sub> O GHSV/h                                   | 9               | 9             | 9                 |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g/Lcat/h)                  | 1131            | 1131          | 1131              |
| HAC (g/Lcat/h)  | 177             | 177           | 177               |
| H <sub>2</sub> O (g/Lcat/h)                               | 8               | 8             | 8                 |
| 供給接触時間<br>[1/GHSV](secs)                                  | 4               | 4             | 4                 |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /HAC/ H <sub>2</sub> O モル%比 | 92.3/6.7/1.0    | 92.3/6.7/1.0  | 92.3/6.7/1.0      |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /HAC/ H <sub>2</sub> O 重量%比 | 86/13.4/0.6     | 86/13.4/0.6   | 86/13.4/0.6       |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /HAC モル比                    | 13.7            | 13.7          | 13.7              |

生成物分析 (表 1 6 の続き)：

| 生成物/分析              | 試験番号 3 7 | 試験番号 3 8 | 試験番号 3 9 |
|---------------------|----------|----------|----------|
| HAC 変換              | 71       | 64       | 60       |
| 生成物選択性 (重量%)        |          |          |          |
| EtAc                | 95.9     | 97.2     | 97.8     |
| EtOH                | 0.7      | 0.6      | 0.5      |
| DEE                 | 2.3      | 1.8      | 1.3      |
| アセトアルデヒド            | 0.0      | 0.0      | 0.0      |
| オリゴマー               | 0.8      | 0.3      | 0.3      |
| 他                   | 0.3      | 0.1      | 0.0      |
| EtAc 収率             | 68       | 63       | 59       |
| EtAc STY (g/Lcat/h) | 194      | 183      | 164      |
| 炭素残部 (モル%)          | 100      | 100      | 100      |
| 酸素残部 (モル%)          | 94       | 89       | 93       |
| 質量残部                | 100      | 99       | 99       |
| 回収水 (%)             | 53       | 56       | 62       |

フロントページの続き

(72)発明者 ブシアン シアーマ  
イギリス国、ティーダブリュー 4 5 エイ  
ワイ、ミドルセックス、ハウズロー、ミ  
ッドサマー アベニュー 43番